

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—64505

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
A 01 N 57/20

識別記号

庁内整理番号  
7430—4H

④ 公開 昭和55年(1980)5月15日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

## ⑭ 農園芸用殺菌剤組成物

① 特 願 昭53—137288

② 出 願 昭53(1978)11月9日

⑦ 発 明 者 鈴木幸雄  
藤沢市辻堂元町2丁目7番地6号⑦ 発 明 者 伊沢洋  
町田市玉川学園8丁目13番地20号⑦ 発 明 者 渡辺英博  
横浜市鶴見区鶴見町470番地1

号

⑦ 発 明 者 渡辺哲郎  
横浜市神奈川区松見町2丁目39  
0番地の3⑦ 発 明 者 関澤泰治  
東京都渋谷区東3丁目2番4号⑦ 発 明 者 井上重治  
横浜市緑区つつじが丘16番地2① 出 願 人 明治製菓株式会社  
東京都中央区京橋2丁目4番16号

④ 代 理 人 弁理士 津国肇

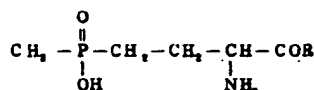
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

農園芸用殺菌剤組成物

## 2. 特許請求の範囲

一般式：



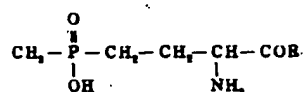
(式中、BはL-アラニル-L-アラニン残基を表わす。)

で示されるL-2-アミノ-4-メチルホスフィノ-ブチリル-L-アラニル-L-アラニンまたはそれとナトリウム、カルシウム、アルミニウム、硫酸、酒石酸の1種または2種以上との塩、もしくはキレート、無水ケイ酸、ケイ酸、含水ケイ酸とその塩またはそれらを含有する物質の1種または2種以上とを1:10~10000の割合で含有することを特徴とする農園芸用殺菌剤組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は農園芸用殺菌剤組成物に関する。さら

に詳しくは、一般式：



(式中、BはL-アラニル-L-アラニン残基を表わす。)

で示されるL-2-アミノ-4-メチルホスフィノ-ブチリル-L-アラニル-L-アラニンまたはそれとナトリウム、カルシウム、アルミニウム、硫酸、酒石酸の1種または2種以上との塩もしくはキレートと無水ケイ酸、ケイ酸、含水ケイ酸とその塩またはそれらを含有する物質の1種または2種以上とを1:10~10000の割合で含有することを特徴とする農園芸用殺菌剤組成物(以上を以下において「本発明の組成物」という)に関するものである。

L-2-アミノ-4-メチルホスフィノ-ブチリル-L-アラニル-L-アラニンは稲紋枯病をはじめ各種病害防除用に有効な物質であり農園芸用殺菌剤として発明がなされている(特開昭

48-82028号)

L-2-アミノ-4-メチルホスフィノ-ブチリル-L-アラニル-L-アラニン各種病害防除用に極めて有効な物質であるが、高使用濃度で植物に散布した場合、往々、被害を生ずる場合のあることから、被害除去方法について発明がなされた。(特開昭49-14641号) しかしながら、散布された植物が高湿高湿条件下に長時間放置された場合にはなお、被害発生の懸念があつた。そのため、あらゆる場合に被害のおそれなく、安全に使用出来るよう鋭意研究を重ねた結果、L-2-アミノ-4-メチルホスフィノ-ブチリル-L-アラニル-L-アラニンに多糖類を配合してなる組成物の形で植物に施用すると被害が軽減されることを見出して発明がなされた(特願昭53-62292)。たゞこの場合、発明された組成物の製剤容量について検討した結果、乗効乗害の点から好ましい態様の製剤はその容量が大きくなり圃場作業および市場流通上において非常に不便である。これらのため、製剤容量が小さく、かつあらゆ

(3)

止剤などに利用されているが、有効成分の植物に対する乗害軽減剤としての利用はなされていない。さらに添加剤として利用する場合、有効成分に対する配合割合は、その利用目的から、1(有効成分):1(「本発明のケイ酸化合物」)以下の比率であり、農薬製剤全体に対する割合は極めて少量の配合になつている。しかし、「本発明の組成物」の場合、「本発明のケイ酸化合物」とL-2-アミノ-4-メチルホスフィノ-ブチリル-L-アラニル-L-アラニンの配合割合は、乗効、乗害の点から好ましい態様の製剤組成の場合、前述のように、L-2-アミノ-4-メチルホスフィノ-ブチリル-L-アラニル-L-アラニンを1とした場合に、「本発明のケイ酸化合物」の配合割合は10~10000の範囲が適当である。これら「本発明の組成物」は水溶剤、水和剤、粉剤、粒剤の各剤型で用いることが出来る。また、「本発明の組成物」は通常用いられる農薬補助剤および必要に応じて、肥料もしくは他の農薬との混合使用も可能である。

(5)

る場合に乗害のおそれなく安全に使用出来るようさらに研究を重ねた結果、L-2-アミノ-4-メチルホスフィノ-ブチリル-L-アラニル-L-アラニンに、つぎの化合物、無水ケイ酸、ケイ酸、含水ケイ酸化合物とその塩またはそれらを含む物質(以上を以下において「本発明のケイ酸化合物」という)を配合してなる組成物の形で植物に施用すると、L-2-アミノ-4-メチルホスフィノ-ブチリル-L-アラニル-L-アラニンの使用濃度範囲では、いかなる場合も乗害発生の恐れがなく、極めて安全に使用することが出来、かつ、乗効を増強することを見出して本発明を完成するに至つた。

なお、「本発明のケイ酸化合物」の一種含水ケイ酸化合物は、その特性から、合成ゴム補強充填剤として開発されたがゴム以外の合成樹脂、塗料、接着剤、肥料などの添加剤としての応用開発もすゝみ、さらに農薬分野での利用も種々行なわれている。農薬では、原体粘着防止剤、有効成分々散助剤、品質安定化助剤、担体改質剤、殺菌沈降防

(4)

農薬補助剤としては溶剤、担体、界面活性剤、固着剤などがあげられる。溶剤としては、一般に水が用いられ外にアセトン、アルコール、ジメチルホルムアルデヒドがあげられ、担体としては、タルク、ベントナイト、ケイ酸土、合成アルミナなどがあげられ、界面活性剤としてはポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどがあげられ、固着剤としてはCMC、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カゼイン、ニカワなどをあげることが出来る。

他の農薬としては殺虫剤、殺ダニ剤、除草剤、抗ウイルス剤、植物生長剤、および他の殺菌剤があげられる。上記はいづれも例示であり、これらの範囲に限定されるものではない。

上記のごとき「本発明の組成物」の使用量は対象作物、施用時期、場所、対象病害の発病状況などによつて変更すべきであり、一般には論じられないが、一例を示せばつぎのとおりである。すなわち、「本発明の組成物」を稲、麦など禾本科作

(6)

物に液剤として散布する場合は、L-2-アミノ-4-メチルホスフィノ-ブチリル-L-アラニル-L-アラニンの使用濃度は、0.5 ppm ~ 100 ppm の範囲が適当であり「本発明のケイ酸化合物」の使用濃度は10 ppm以上が適当であり散布量としては10アール当り100g ~ 200g散布することが望ましい。

つぎに実施例により本発明の組成を具体的に説明する。

#### 実施例1 水溶液

L-2-アミノ-4-メチルホス フィノ-ブチリル-L-アラニル -L-アラニン	0.5 重量部
ケイ酸ナトリウム	5.0 "
ポリオキシエチレンソルビタン脂 肪酸エステル	1.0 "
水	93.5 "

あらかじめ、所定濃度に溶解したL-2-アミノ-4-メチルホスフィノ-ブチリル-L-アラニル-L-アラニンの溶液にケイ酸ナトリウムを溶解し、スターラーで5分間攪拌し、均一に混合

(7)

してのちポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステルを加えて調整し水溶液を得た。

#### 実施例2 水和剤

L-2-アミノ-4-メチルホス フィノ-ブチリル-L-アラニル-L-ア ラニンナトリウム	1.0 重量部
無水ケイ酸	50.0 "
デキストリン	24.0 "
クレー	25.0 "

を均一に混合、微細に粉碎して水和剤を得た。

#### 比較例1 水和剤

L-2-アミノ-4-メチルホス フィノ-ブチリル-L-アラニル -L-アラニン	5.0 重量部
含水ケイ酸	15.0 "
ツイーン20	5.0 "
リグニンスルホン酸ナトリウム	3.0 "
水	72.0 "

を均一に混合、粉碎して水和剤を得た。

(8)

#### 実施例3 粉剤

L-2-アミノ-4-メチルホス フィノ-ブチリル-L-アラニル -L-アラニン	1.0 重量部
含水ケイ酸カルシウム	10.0 "
ステアリン酸カルシウム	1.0 "
タルク	88.0 "

を均一に混合粉碎して粉剤を得た。

#### 比較例2 粉剤

L-2-アミノ-4-メチルホス フィノ-ブチリル-L-アラニル -L-アラニン	0.005 重量部
ケイ酸	80.0 "
ステアリン酸カルシウム	1.0 "
タルク	18.995 "

を均一に混合粉碎して粉剤を得た。

つぎに「本発明の組成物」の植物病害防除効果および乗害軽減効果について試験した結果をつぎの試験例によつて示す。

試験例1 イネ紋枯病に対する防除効果、乗害軽減効果試験

1/5000ワグネルポットで栽培した水稻(品種十石)の穂孕期のものに前記実施例1に示した方法に準じて調整した所定濃度の散布液を薬剤散布装置スプレーガン(3kg/gal)を使用して、ターンプル上で50ml/3ポットの割合で散布した。風乾後ペプトン加用馬鈴薯葉汁寒天培地に48時間平面培養して得たイネ紋枯病菌を径0.5cmのホルクボーラーで打抜いた含菌寒天片を、1株の中央、地上10cmの場所にはさみこみ接種し、また特に乗害が生じやすく、紋枯病菌の侵入進展を助長するためポット毎にビニール円筒で覆い、日中30℃、夜間約24℃の温室に静置し、処理10日後に接種型の病斑長を測定し、防除価を次式に従つて算出した。

$$\text{防除価} = \left(1 - \frac{\text{処理区の平均病斑長}}{\text{無処理区の平均病斑長}}\right) \times 100$$

また、乗害発生状況の判定は下記基準によつて肉眼観察によつて行つた。

(9)

(10)

## 被害調査基準

記号	症 状
-	供試作物は健全
±	葉身に不鮮明な黄褐色斑が1~2ヶ発生
+	葉身に褐黄色斑が多く発生
++	葉身、葉鞘に褐黄色斑が多く発生
+++	葉身、葉鞘に褐黄色斑が多く発生し一部葉身枯死
	全体枯死

第1表 イネ紋枯病防除薬害軽減効果試験

供試薬剤	散布液中の濃度		処理後2週間目	
	殺菌剤(ppm)	添加物(ppm)	薬害	防除価%
殺菌剤+添加物	100	1000	-	100
	50	1000	-	100
	25	1000	-	100
	12.5	1000	-	100
	6.3	1000	-	89
殺菌剤単用	100	0		調査不能
	50	0		7
	25	0	+++	91
	12.5	0	++	70
	6.3	0	+	35
添加物単用	0	2000	-	0
	0	1000	-	0
	0	500	-	0
パリダミン(対照)	30	0	-	87
無処理	0	0	-	0

1. 殺菌剤は、L-2-アミノ-4-メチルホスフィン-ブチリル-L-アラニル-L-アラニンである。
2. 添加物は含水ケイ酸( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )である。

(11)

(12)

## 試験例2 苗立枯病防除、薬害軽減試験

苗立枯病菌(*Pellicularia filamentosa*)を属鈴菌煎汁寒天培地上で培養し、3倍量の米糠と混合磨砕して接種源を作成した。供試作物としてキャブグ(品種ときわ)を用い殺菌土壌をつめた1/5000ワグネルポット1ヶに20粒の芽出し種子を播種覆土し前記の接種源をその上に均一に散布接種した。接種後28℃の恒温室に24時間静置し翌日次表に示す実施例2の組成物を所定濃度に調整して灌水液とし、ポット当り65mlの薬液をビベットで地表面に均一に注下施用した。その後薬害発現の条件と、接種菌の侵入進展を促すために32℃の温室内に搬入し、土壌湿度は低めにおさえた状態で経過した。調査は播種3週後までの発芽数および健全苗数をしらべ、播種粒数に対する発芽率、発芽数に対する健全苗率を算出記載した。

(13)

第2表 苗立枯病防除薬害軽減試験

供試薬剤	灌水液中の濃度		処理3週間後の調査		
	殺菌剤(ppm)	添加物(ppm)	発芽率(%)	健全苗率(%)	薬害
殺菌剤+添加物	50	2000	100	100	-
	25	2000	100	100	-
殺菌剤	50	0	80	80	+++
	25	0	90	65	++
添加物	0	4000	35	5	-
	0	2000	40	15	-
対照薬剤	500	0	95	70	-
	250	0	70	70	-
標準無処理	0	0	40	10	-

- (注) 1. 殺菌剤とは、L-2-アミノ-4-メチルホスフィン-ブチリル-L-アラニル-L-アラニンである。
2. 添加物とは、「本発明の含水ケイ酸化合物」の一種ホワイトカーボンである。
3. 薬害(-)は薬害なし、(++)は薬害多発、(++)は薬害激発を示す。
4. 対照薬剤は市販農薬のベンタクロロニトロベンゼンである。

(14)

第3表 各種作物に対する薬害軽減効果

供試剤	散布剤中の含量		対象作物			
	本発明のイ イ酸化合物 (ppm)	殺菌剤 (ppm)	イネ	トマト	ハクサイ	ブドウ
無水ケイ酸+殺菌剤	2500	50	-	-	-	-
	1250	50	-	-	-	-
	625	50	-	-	-	-
ケイ酸 +	2500	50	-	-	-	-
	1250	50	-	-	-	-
	625	50	-	-	-	-
含水ケイ酸 +	2500	50	-	-	-	-
	1250	50	-	-	-	-
	625	50	-	-	-	-
ケイ酸 ナトリウム +	2500	50	-	-	-	-
	1250	50	-	-	-	-
	625	50	-	-	-	-
無水ケイ酸 ケイ酸カルシウム + 殺菌剤	2500	50	-	-	-	-
	1250	50	-	-	-	-
	625	50	-	-	-	-
含水ケイ酸 ケイ酸ナトリウム + 殺菌剤	2500	50	-	-	-	-
	1250	50	-	-	-	-
	625	50	-	-	-	-
殺菌剤	0	50	冊	冊	冊	冊
	0	25	冊	冊	冊	冊
	0	10	冊	冊	冊	冊
標準無処理	0	0	-	-	-	-

## 試験例3 各種作物に対する薬害軽減試験

供試した作物はつぎの様に栽培した。すなわち  
 稲は径9cmの素焼鉢に5粒(品種十石)播種、常  
 法どおり栽培し、7葉のときに供試した。トマト  
 は径9cmの素焼鉢に品種新屋を播種し、3本仕立  
 とし、本葉5枚のとき供試した。ハクサイは径9  
 cmの素焼鉢に品種松島1号を播種し、2本仕立と  
 し本葉5葉のとき供試した。また、ブドウの場合、  
 6年生苗の新葉展開中の枝を、25cmの長さに切  
 りとり2本ずつ水道水を入れた三角フラスコにさ  
 し、脱脂綿で固定して供試した。また、供試した  
 「本発明の組成物」は実施例1に準拠して作成し  
 散布は区当たり50ccをスプレーガンで行った。  
 調査は処理後、1週間目に試験例1の薬害調査基  
 準に準じて行つた。

(15)

(16)

(注) 殺菌剤とは、L-2-アミノ-4-メチル  
 ホスフィン-ブチル-L-アラニル-L-  
 アラニンである。

特許出願人 明治製菓株式会社

代理人 弁理士 吉田 茂

同上 津 国 肇

## 手続補正書(自発)

昭和54年1月17日

特許庁長官 熊谷 善二 殿

## 1. 事件の表示

昭和53年特許第137288号

## 2. 発明の名称

農薬用殺菌剤組成物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (609) 明治製菓株式会社  
(氏名)

## 4. 代理人

住所 〒107 東京都港区赤坂2-10-8 第一和ビル  
氏名 弁理士(6388) 吉田 茂  
電話 (586) 1738~9

## 5. 補正命令の日付 自発

## 6. 補正により増加する発明の数 なし

## 7. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

## 8. 補正の内容 別紙のとおり

(17)

明細書第17頁3行目の後に下記試験例を加入する。

「試験例4 有効成分配合割合と薬害軽減効果との関係

1/5,000 ワグネルポットで栽培した7葉期の稲（品種十石）に前記実施例1の方法に準じて調製した所定配合割合の散布液を50ml/3ポット噴霧し、風乾後温室に静置した。調査は処理後10日目に薬斑発生状況を試験例1に示した基準に従って行つた。

第4表 有効成分配合割合と薬害軽減効果との関係

配 合 割 合		薬害程度	備 考
殺菌剤 <sup>1)</sup> ：本発明のケイ酸化合物 <sup>2)</sup>			
1	0.5	++	製剤容量大
1	1	++	
1	5	+	
1	10	—	
1	500	—	
1	1,000	—	
1	5,000	—	
1	10,000	—	
1	15,000	—	
1	20,000	—	,

注1) 殺菌剤は、L-2-アミノ-4-メチル  
ホスフィノーアチリル-L-アラニル-  
L-アラニンのナトリウム塩である。

2) 本発明のケイ酸化合物は、ホワイトカー  
ガンである。」

以上